

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012922

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

C09C 3/12
C08K 9/06
C08L 21/00

(21)Application number : 08-179841

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 21.06.1996

(72)Inventor : SCHOLL THOMAS

(30)Priority

Priority number : 95 19523470
95 19549034Priority date : 28.06.1995
28.12.1995Priority country : DE
DE

(54) OXIDE OR SILICA-BASED FILLER HAVING MODIFIED SURFACE AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a filler having low damping effect and high abrasion resistance and useful for producing an automobile tire by treating an oxide or silica-based filler with a specific silane.

SOLUTION: The objective filler is produced by reacting (A) an oxide or silica-based filler with (B) 0.1-25wt.% (based on the component A) of a silane of the formula, $R_1R_2R_3Si-X_1-(-Sx-Y-)m-(Sx-X_2-SiR_1R_2R_3)_n$ (R_1 to R_3 are each a 1-18C alkyl, a 1-18C alkoxy, a 6-12C aryl, etc.; which may contain O, N or S; at least one of R_1 and R_3 is an alkoxy, an aryloxy, etc.; X_1 and X_2 are each a 1-12C linear, branched or cyclic alkylene; Y is a 1-18C linear, branched or cyclic alkylene, a 6-12C arylene, etc.; (m) is an integer of 1-20; (n) is an integer of 1-6; (x) is 1-8) at 50-220° C optionally in vacuum.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12922

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/12	P C H		C 0 9 C 3/12	P C H
C 0 8 K 9/06	K D X		C 0 8 K 9/06	K D X
C 0 8 L 21/00	L A Y		C 0 8 L 21/00	L A Y

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-179841	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22)出願日	平成8年(1996)6月21日	(72)発明者	トマス・シヨル ドイツ51469ベルギツシユグラートパツ ハ・アルデビツベルフユルターシユトラ セ24アー
(31)優先権主張番号	1 9 5 2 3 4 7 0. 7	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1995年6月28日		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		
(31)優先権主張番号	1 9 5 4 9 0 3 4. 7		
(32)優先日	1995年12月28日		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54)【発明の名称】 表面改質された酸化物系またはケイ質充填材およびそれらの使用

(57)【要約】

【課題】 自動車用タイヤの製造に用いるのに適する、低いダンピング効果と高い耐摩耗性を示す、表面改質された酸化物系またはケイ質充填材の提供。

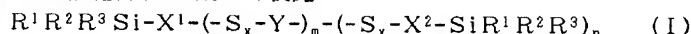
【解決手段】 式

$$R^1 R^2 R^3 Si-X^1-(-S_X-Y-)_n-(-S_X-X^2-SiR^1 R^2 R^3)_n$$

で表されるシランで酸化物系またはケイ質充填材を処理することで表面改質充填材を製造する。

【特許請求の範囲】

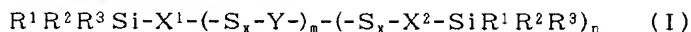
【請求項1】 表面改質された酸化物系またはケイ質充



【式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一もしくは異なり、任意に酸素、窒素または硫黄原子が割り込んでいてもよい C_1-C_{18} アルキルもしくは C_1-C_{18} アルコキシ、 C_6-C_{12} アリールもしくはアリールオキシ、または C_7-C_{18} アルキルアリールもしくはアルキルアリールオキシを表すが、但し基 R^1 から R^3 の少なくとも1つがアルコキシ、アリールオキシまたはアルキルアリールオキシ基であることを条件とし、 X^1 および X^2 は、同一もしくは異なり、任意に不飽和であってもよい線状、分枝または環状 C_1-C_{12} アルキレン基を表し、 Y は、任意に C_6-C_{12} アリール、 C_1-C_8 アルコキシまたはヒドロキシ基で置換されていてもよく任意に酸素、硫黄もしくは窒素原子または芳香族 C_6-C_{12} 基が割り込んでいてもよくそして任意に不飽和であってもよい線状、分枝または環状 C_1-C_{18} アルキレン基、或は C_6-C_{12} アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、 m は、1から20の整数を表し、 n は、1から6の整数を表し、そして x は、1から8の数を表す]で表されるシランを、酸化物系またはケイ質充填材を基準にして式(I)で表されるシランを0.1から25重量%の量で用いて、任意に真空中、50から220℃の温度で反応させることで得られる表面改質充填材。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、新規な表面改質された酸化物系(oxidic)またはケイ質(siliceous)充填材そしてこれらをゴムコンパンドおよび加硫ゴムの製造で用いることに関する。この改質充填材を用いて得られるゴムコンパンドは高度に補強された耐摩耗性成形体の製造、特に低い転がり抵抗と高い耐摩耗性を示すタ

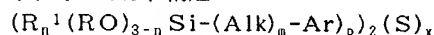


【式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一もしくは異なり、任意に酸素、窒素または硫黄原子が割り込んでいてもよい C_1-C_{18} アルキルもしくは C_1-C_{18} アルコキシ、 C_6-C_{12} アリールもしくはアリールオキシ、または C_7-C_{18} アルキルアリールもしくはアルキルアリールオキシを表すが、但し基 R^1 から R^3 の少なくとも1つがアルコキシ、アリールオキシまたはアルキルアリールオキシ基であることを条件とし、 X^1 および X^2 は、同一もしくは異なり、任意に不飽和であってもよい線状、分枝または環状 C_1-C_{12} アルキレン基を表し、 Y は、任意に C_6-C_{12} アリール、 C_1-C_8 アルコキシまたはヒドロキシ基で置換されていてもよく任意に酸素、硫黄もしくは窒素原子または芳香族 C_6-C_{12} 基が割り込んでいてもよくそして任意に不飽和であってもよい線状、分枝または環状 C_1-C_{18} アルキレン基、或は C_6-C_{12} アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、 m は、1から20の整数を表し、 n は、1から6の整数を表し、そして x

充填材であって、酸化物系またはケイ質充填材と式(I)

イヤの製造で用いるに適切である。

【0002】熱可塑性およびジュロプラスチック(duroplastic)複合体に加えて充填ゴム系の充填材/マトリックスカップリングを改良する目的で充填材の表面を有機ケイ素化合物で処理することは公知である。高度に補強された耐摩耗性ゴム製品の製造で用いるに特に好適な処理は米国特許第4514231号および4704414号に記述されている処理であり、そこでは、構造



で表される化合物、特にビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドで充填材を処理している。そこに記述されている処理条件下でその有機ケイ素化合物は充填材表面のヒドロキシ基と反応する。

【0003】米国特許第4514231号および4704414号の充填材は既に未改質の充填材に比べて確かにかなり高い活性を示すが、本発明の目的は、酸化物系およびケイ質充填材が示す補強効果を更に増大させることで一方ではゴム製品の技術的特性を改良しそして他方では同様なグレードを製造するための原料コストを下げることであった。この新規な表面改質された酸化物系またはケイ質充填材は、低いダンピング(damping)効果および高い耐摩耗性を示すことから、転がり抵抗が低くて走行距離が長い自動車用タイヤの製造で用いるに特に適切である。

【0004】従って、本発明は、表面処理を施した酸化物系またはケイ質充填材を提供し、これは、酸化物系またはケイ質充填材と式(I)

は、1から8の数を表す]で表されるシランを、酸化物系またはケイ質充填材を基準にして式(I)で表されるシランを0.1から25重量%の量で用いて、任意に真空中、50から220℃の温度で反応させることで得られる。

【0005】本発明に従う特に好適なシラン類は、 X^1 および X^2 がメチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンまたはヘキシレン基を表し、 Y がメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、シクロヘキシレン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、2,2'-オキシジエチレン、メチレンビス(2,2'-オキシエチレン)、エチレンビス(2,2'-オキシエチレン)、1,1'-チオジエチレン、N-メチル-N',N''-ジエチレンまたは α , α -p-キシリデン基か或はより高い原子価の基、例えば1,2,3-アロピリデン、N,N',N''-トリエチレンまたは1,3,5-ス-トリアジニルなどを表し、 n が1から6の整数を表

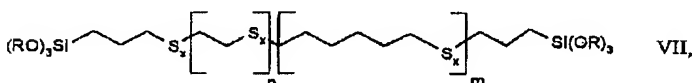
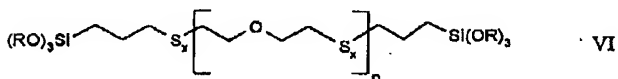
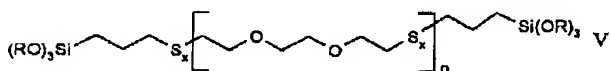
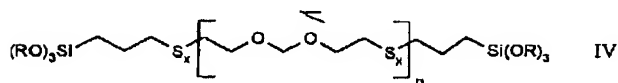
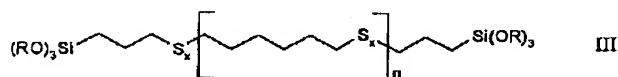
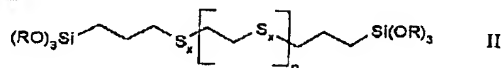
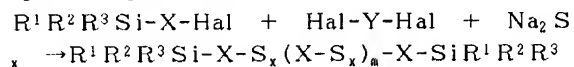
し、 x が2から6の数を表しそして m が1から10の整数を表す、式(1)で表されるシラン類などである。本発明に従うシラン類は、明確な分子量を有する単一の化合物として存在し得ると共に分子量が分散しているオリゴマー混合物として存在し得る。多くの場合、オリゴマー混合物またはポリマー混合物を製造して使用の方が工程技術の理由でより簡単である。この化合物に約500から8000の範囲の分子量を持たせる。

【0006】本発明に従うシラン類(I)は下記の如き種々の方法で製造可能である：A：HClを脱離させながらメルカプト基含有シラン類とジ-および/またはポリマー状メルカプタンと二塩化硫黄または二塩化二硫黄を反応させることによる方法。上記の如き反応は公知様式で任意にアルコール類または芳香族炭化水素などの如き溶媒中-30から+80℃の温度で実施可能である：

$$R^1 R^2 R^3 Si-X-SH + HS-Y-SH + S_x-CI_2 \rightarrow R^1 R^2 R^3 Si-X-S_{x+2}(Y-S_{x+2})_n-X-SiR^1 R^2 R^3 + HCl$$

(反応実施に関しては、例えばHouben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 9巻, 88ff頁(1955)およびE11巻(1985)、Thieme Verlag, Stuttgartを参照のこと)。

【0007】B：下記：



【0012】ここで
 $R = CH_3, C_2H_5,$
 $x = 1-8,$

+ NaHal

の如く、ハロアルキルシリルエーテル類とポリハライド類と金属ポリスルフィド類をアルコール系溶媒の存在下-20から+120℃の温度で反応させると化合物(I)の製造を特に好適に行うことができる。

【0008】好適には、式 Me_2S_x 〔式中、Meはリチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、そして x は2から6の数を表す〕で表される化合物を金属ポリスルフィド類として用いる。

【0009】溶媒として好適にはアルコール類、例えばメタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、 i -ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、 n -オクタノール、 i -オクタノール、エチレングリコール、1, 2-および1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールに加えて上記アルコール類と芳香族、脂肪族または環状脂肪族炭化水素、例えばトルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、オクタンなどの混合物、或は開鎖または環状エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソランおよびこれらとアルコール類の混合物などを用いる。

【0010】特に好適なシラン類は下記の式に相当する：

【0011】

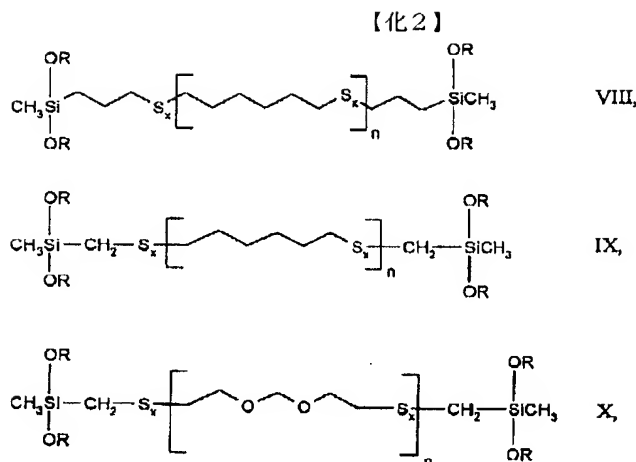
【化1】

$n = 1-10,$

$m = 1-10.$

【0013】並びに

【0014】



【0015】ここで

R = CH₃、C₂H₅、

x = 1-8、

n = 1-10。

【0016】酸化物系およびケイ質充填材は全ての公知天然もしくは合成無機充填材を意味し、これらはある量でヒドロキシル基および／または水和水を含有することからその表面でシラン類（I）と反応し得る。これらは例えば沈澱もしくは火成シリカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、カオリンおよび／または焼成粘土などである。

【0017】特に好適なものは下記のものである：

ー 例えばケイ酸塩溶液に沈澱を起こさせるか或はハロゲン化ケイ素に炎加水分解を受けさせることなどで製造される、比表面積（BET表面積）が5から1000、好適には20から400m²/gで主要粒子サイズが10から400nmの高分散シリカ。また、このシリカを任意に他の金属酸化物、例えばAl、Mg、Ca、Ba、ZnおよびTiなどの酸化物との混合酸化物として存在させることも可能である。

【0018】ー BET表面積が20から400m²/gで主要粒子直径が10から400nmの合成ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム、アルカリ土類金属のケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウムまたはケイ酸カルシウムなど。

【0019】ー 天然ケイ酸塩、例えばカオリンおよび他の天然に存在するシリカ類。

【0020】ー ガラス繊維およびガラス繊維製品（マット、粗糸）またはガラス微細球。

【0021】式（I）で表されるオリゴマー状シラン類による充填材の処理は、塊状か、有機溶媒中か或は水分散液中、常圧または真空中、50から200℃、好適には50から130℃の温度で実施可能である。この処理中また該充填材の表面と化学的または物理的に相互作用する追加的化合物、例えば硫黄を含まないアルキルシリ

ルエーテル類、ヒドロキシ基含有ポリシロキサン類、アルキルポリグリコールエーテル類およびステアリン酸などを任意に存在させることも可能である。この反応中に生じるアルコールを好適にはその反応生成物から除去するが、この関係する反応は不可逆反応であることから、効力を失なわせることなくこのアルコールをその生成物中に残存させることも可能である。有利には、このアルコールを任意に水と一緒にその反応中に一度に除去するか、或は出口側に連結させた乾燥段階で除去する。

【0022】この表面改質の実施で用いるに適切な溶媒は、例えば脂肪族または芳香族炭化水素、塩化脂肪族または塩化芳香族炭化水素、アルコール類、エーテル類またはカルボン酸アミド類などである。特に適切なものはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、i-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、n-オクタノール、i-オクタノール、エチレングリコール、1, 2-および1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールに加えて上記アルコール類と芳香族、脂肪族または環状脂肪族炭化水素、例えばトルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、オクタンなどの混合物、或は開鎖または環状エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソランおよびこれらとアルコール類の混合物、或はアミド類、例えばジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどである。

【0023】好適な変法では、高純度の充填材または充填材の水懸濁液に化合物（I）を水分散液として添加した後、任意に真空をかけ、約50から220℃に加熱することでアルコールと水を除去する。別の変法では、充填材の懸濁液に化合物（I）を任意に分散液として添加し、50から100℃に加熱し、汙過した後、任意に真空中で乾燥を50から220℃で行う。同様にスプレー乾燥も適切である。

【0024】式（I）で表されるシラン類が入っている

分散液は、例えば公知分散装置、例えばウルトラツラックス (ultraturrax)、せん断ブレードおよびせん断スリットディソルバー (shear-slit dissolvers) などを用い、任意に界面活性剤の存在下、室温 (約20℃) から100℃の温度で調製可能である。挙げることができる界面活性剤は下記のものである: ポリエーテル類、例えば平均分子量が1000から4000のポリエチレンオキサイド、アルキルフェノールポリグリコールエーテル類、例えば1モルのノニルフェノールに10モルのエチレンオキサイドを付加させた付加体、アルキルポリグリコールエーテル類、例えば7モルのエチレンオキサイドと1-ドデカノールの付加体、スルホン化アルキル芳香族、例えばドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、スルホン化脂肪族、例えばスルホコハク酸ジオクチル、スルフェート類、例えばラウリルスルフェート、アンモニウム塩、例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライドなど。

【0025】この分散液中のシラン類 (I) の好適な固体含有量は、この分散液の全重量を基準にして0.1から85重量%、最も好適には5から50重量%である。乳化剤の好適な含有量は、この分散液の全重量を基準にして各場合とも0.1から50重量%、最も好適には1から15重量%である。

【0026】好適なさらなる変法では、該酸化物系またはケイ質充填材の表面処理を、任意にまた化学的に反応しない他の充填材、特にカーボンブラックなどの存在下、ゴム溶液またはゴムラテックスの存在下で実施する結果として、いわゆるゴム/充填材マスターバッチを生じさせる。この場合、シラン (I) の溶液または水分散液と任意に水分散液中の酸化物系充填材を、任意に反応しない他の充填材の存在下、ゴム溶液またはゴムラテックスの存在下で反応させた後、蒸発、スプレー乾燥、または汙過に続く乾燥などにより、単離を行う。この場合、充填材の含有量を幅広い範囲内で変化させることができるが、特にこの含有量はゴム100重量部中150重量部以下の表面処理充填材、好適にはゴム100重量部当たり30から100重量部の充填材である。

【0027】上記充填材/ゴムマスターバッチを製造するためのゴムとしては天然ゴムに加えてまた合成ゴムも適切である。好適な合成ゴムは例えばW. Hofmann, Rubber Technology, Gentner Verlag, Stuttgart 1980などの中に記述されている。これらにはとりわけ下記が含まれる:

BR — ポリブタジエン

ABR — ブタジエン/アクリル酸C₁₋₄アルキルエステルのコポリマー類

CR — ポリクロロプレン

IR — ポリイソプレン

SBR — スチレン含有量が1から60、好適には2

0から50重量%のスチレン/ブタジエンコポリマー類
XSBR — スチレン/ブタジエンのコポリマー類と他の不飽和極性モノマー類、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸ヒドロキシエチルおよびメタアクリル酸ヒドロキシエチルなどのグラフトポリマー類

(共重合した極性モノマー類の含有量が1-30重量%)

IIR — イソブチレン/イソプレンのコポリマー類
NBR — アクリロニトリル含有量が5から60、好適には10から50重量%のブタジエン/アクリロニトリルコポリマー類

HNBR — 部分もしくは完全水添NBRゴム

EPDM — エチレン/プロピレン/ジエンのコポリマー類。

【0028】加硫ゴムは、実際に知られている方法および技術を用いて本発明に従う表面処理充填材とゴムと任意に公知の追加的ゴム助剤から製造可能であり、例えば内部ミキサーを用いて充填材とゴムと任意の他の助剤を100から180℃の温度で混合した後、架橋系 (加硫剤) を50から120℃で混合することなどで製造可能である。これを行うにおいて、本発明に従う表面処理充填材とは別に更に他の活性もしくは不活性充填材を使用することも可能である。最も好適には、他の充填材として、カーボンブラックまたは表面が未改質のシリカを添加する。この場合に用いるべきカーボンブラックは、炎煤、ファーネスまたはチャンネルブラック方法に従って製造されたBET表面積が20から300m²/gのカーボンブラック、例えばSAF、ISAF、IISAF、HAF、FEFまたはGPFブラックなどである。

【0029】特に好適なゴムコンパンドには、各々ゴム100重量部を基準にして任意にゼロから100重量部のカーボンブラックに加えて任意に0.1から50重量%量の他のゴム助剤と一緒に、明るい色の充填材を10-150重量部含有させる。

【0030】本表面改質充填材を用いた加硫ゴムの製造では、天然ゴムに加えて合成ゴムもまた適切である。好適な合成ゴムは例えばW. Hofmann, Rubber Technology, Gentner Verlag, Stuttgart 1980などの中に記述されている。これらにはとりわけ下記が含まれる:

BR — ポリブタジエン

ABR — ブタジエン/アクリル酸C₁₋₄アルキルエステルのコポリマー類

CR — ポリクロロプレン

IR — ポリイソプレン

SBR — スチレン含有量が1から60、好適には20から50重量%のスチレン/ブタジエンコポリマー類

XSBR — スチレン/ブタジエンのコポリマー類と他の不飽和極性モノマー類、例えばアクリル酸、メタア

クリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸ヒドロキシエチルおよびメタアクリル酸ヒドロキシエチルなどのグラフトポリマー類（共重合した極性モノマー類の含有量が1-30重量%）

IIR - イソプレン/イソブレンのコポリマー類
NBR - アクリロニトリル含有量が5から60、好適には10から50重量%のブタジエン/アクリロニトリルコポリマー類

HNBR - 部分もしくは完全水添NBRゴム

EPDM - エチレン/プロピレン/ジエンのコポリマー類、

並びに上記ゴムのブレンド物。本表面改質充填材を用いて自動車用タイヤを製造する場合に特に興味を持たれるゴムは、例えばヨーロッパ特許出願公開第447066号に記述されているように任意にシリルエーテル類または他の官能基で改質されていてもよい、ガラス転移温度が-50℃以上のアニオン重合L-SBRゴムに加えてこれらとジエンゴムのブレンド物である。

【0031】述べるように、本発明に従う加硫ゴムに他のゴム助剤、例えば反応促進剤、抗老化剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助剤、可塑剤、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス、増量剤、有機酸、禁止剤、金属酸化物に加えて活性化剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオールおよびビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなど、界面活性剤および乳化剤、例えば5-10モルのエチレンオキシドとドデカノールの付加体など、硫黄を含まないシラン類、例えばオクタデシルトリエトキシシランおよびヒドロキシ基含有ポリジメチルシロキサン類など（これらはゴム産業で公知である）を含有させることができる。

【0032】上記ゴム助剤を通常量で用いるが、この量はとりわけ意図した用途で左右される。通常量は使用するゴムを基準にして例えば0.1から50重量%の量である。

【0033】公知架橋剤（加硫剤）として硫黄、硫黄供与体またはパーオキシド類を用いることができる。加うるに、本発明に従うゴムコンパウンドに加硫促進剤を含

元素分析:	C	H
計算値	33.7	6.2
測定値	33.4	6.3

実施例2

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$

(n=3)

実施例1の手順に従った。これを行うにおいて、117g（1.5モル）の無水硫化ナトリウムと144g（4.5モル）の硫黄と183.9g（0.765モ

元素分析:	C	H
計算値	32.2	5.9

有させることができる。適切な加硫促進剤の例は、メルカプトベンゾチアゾール類およびスルフェンアミド類、グアニジン類、チウラム類、ジチオカルバメート類、チオ尿素類およびチオカーボネート類などである。この架橋促進剤および架橋剤、例えば硫黄またはパーオキシド類などを各場合とも使用するゴムを基準にして0.1から10重量%、好適には0.1から5重量%の量で用いる。

【0034】この加硫は任意に10から200バールの圧力下100から200℃、好適には130から180℃の温度で実施可能である。

【0035】本表面改質充填材とゴムの混合は通常の混合装置、例えばシリンダー、内部ミキサーおよびコンパウンド化用押し機などを用いて実施可能である。

【0036】本発明に従う加硫ゴムは、成形体の製造、例えばケーブルジャケット、ホース、トランスミッションベルト、コンベヤベルト、ローラー被膜、タイヤ、靴底、ガasketおよびダンピング要素などの製造で用いるに適切である。

【0037】

【実施例】

式(I)で表されるシラン類の製造:

実施例1

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$

(n=2)

400mLのエタノールと400mLのトルエンから成る溶媒混合物中で117g（1.5モル）の無水Na₂Sを144g（4.5モル）の硫黄と一緒に還流に1時間加熱した。その後最初に3-クロロプロピルトリエトキシシランを240.4g（1モル）添加し、そして還流下で1時間加熱した後、ビス（2-クロロエチル）ホルマールを173.0g（1モル）添加した。更に10時間攪拌した後、その混合物を濾過し、そしてその溶液を真空中で蒸発させた。粘度が200mPa・s（25℃）の褐色油状物を475g得た。

【0038】

S	Si	%
38.5	5.8	%
39.0	5.3	%

ル）の3-クロロプロピルトリエトキシシランと197.5g（1.142モル）のビス（2-クロロエチル）ホルマールを反応させた。

【0039】粘度が500mPa・s（25℃）の褐色油状物を453g得た。

【0040】

S	Si	%
41.7	4.6	%

測定値 32.4 5.9 41.2 4.4 %
実施例3
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
 $(n=4)$

実施例1の手順に従った。これを行うにおいて、97.5g(1.25モル)の無水硫化ナトリウムと120g(3.75モル)の硫黄と120g(0.5モル)の3

元素分析:	C	H
計算値	31.3	5.6
測定値	31.3	5.6

実施例4

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
 $(n=2)$

実施例1の手順に従った。これを行うにおいて、58.5g(0.75モル)の無水硫化ナトリウムと72g

元素分析:	C	H
計算値	35.1	6.4
測定値	35.3	6.5

実施例5

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{S}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
 $(n=3)$

実施例1の手順に従った。これを行うにおいて、234g(3モル)の無水硫化ナトリウムと288g(9モ

元素分析:	C	H
計算値	36.8	6.6
測定値	36.7	6.5

本発明に従う表面改質された酸化物系またはケイ質充填材の製造

実施例6

200mLのトルエンに実施例2の化合物を40.6g溶解させた。4リットルのトルエンに500gのVulkasil S(高活性沈澱シリカ、BET表面積約180m²/g、バイエル(Bayer AG))が入っている懸濁液に上記溶液を攪拌しながら添加した。その後、110から130℃で最終的に真空(20mmHg)をかけることで溶媒を留出させた。

【0045】実施例7

ウルトラツラックスを用い、ノニルフェノールにエチレンオキサイドを10モル付加させた付加体10gと一緒に実施例5に従う化合物40.6gを360gの水で乳

本発明に従う充填材を用いた加硫ゴムの製造

組 成 A B 比較
 内部ミキサーを用いて下記のゴムコンパンドを130℃で調製した。その量を重量部として示す。

【0048】

S-SBRゴムBuna VSL 1954
 S 25 (バイエル)

ーククロプロピルトリエトキシシランと173g(1モル)のビス(2-クロロエチル)ホルマールを反応させた。

【0041】粘度が880mPa·s(25℃)の褐色油状物を351g得た。

【0042】

S	Si	%
43.9	3.8	%
41.6	4.0	%

(2.25モル)の硫黄と120.2g(0.5モル)の3-クロプロピルトリエトキシシランと93.5g(0.5モル)の1,2-ビス(クロロエトキシ)エタンを500mLのエタノール中で反応させた。褐色油状物を223g得た。

【0043】

S	Si	%
37.4	5.5	%
36.5	6.0	%

ル)の硫黄と367.8g(1.53モル)の3-クロプロピルトリエトキシシランと355.9g(2.295モル)の1,6-ジクロロヘキサンを1020mLのエタノールと441mLのトルエン中で反応させた。褐色油状物を861g得た。

【0044】

S	Si	%
43.6	4.8	%
43.2	4.7	%

化させた。その後直ちに、5リットルの水に500gのVulkasil Sが入っている懸濁液に上記懸濁液を加え、そしてこの混合物を攪拌しながら90℃に1時間加熱した。次に、この混合物を濾過した後、その残渣の乾燥を110から130℃で最終的に真空(20mmHg)をかけることで行った。

【0046】実施例8(比較実施例)

実施例7の手順に従ったが、しかしながらここでは実施例5に従う化合物を同じ量のビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(米国特許第4154231号または4704414号に従う)で置き換えた。

【0047】

BRゴムBuna CB 11(バイエル)	25	25	25
実施例6に従うシリカ	86.5	0	0
実施例7に従うシリカ	0	86.5	0
実施例8に従うシリカ (比較)	0	0	86.5
カーボンブラックCorax N 339	6	6	6
芳香族油Renopal 450 (Rheinchemie)	32.5	32.5	32.5
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	1	1	1
抗酸化剤Vulkanox 4020 (バイエル)	1	1	1
オゾン保護ワックスAntilux 654 (Rheinchemie)	1.5	1.5	1.5

次に、硫黄と促進剤を50℃のロール上で混合。

【0049】

硫黄	1.5	1.5	1.5
N-シクロヘキシルメルカプトベンゾ チアゾールスルフェンアミド	1.5	1.5	1.5
ジフェニルグアニジンVulkacit DPG (バイエル)	2	2	2

その後、このゴムコンパンドに加硫を160℃で40分
間受けさせた。

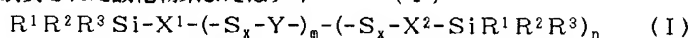
【0050】

加硫ゴムの特性	A	B	比較
300%伸びにおける引張り応力値(MPa)	14.6	13.6	12.2
引張り強度(MPa)	17.6	18.3	18
破壊伸び(%)	356	392	410
硬度(ショアA)	77	76	71
70℃における弾性(%)	45	47	44
60℃におけるtanデルタ	0.119	0.108	0.131

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0051】1. 表面改質された酸化物系またはケイ

質充填材であって、酸化物系またはケイ質充填材と式
(I)



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一もしくは異なり、任意に酸素、窒素または硫黄原子が割り込んでいてもよい C_1-C_{18} アルキルもしくは C_1-C_{18} アルコキシ、 C_6-C_{12} アリールもしくはアリールオキシ、または C_7-C_{18} アルキルアリールもしくはアルキルアリールオキシを表すが、但し基 R^1 から R^3 の少なくとも1つがアルコキシ、アリールオキシまたはアルキルアリールオキシ基であることを条件とし、 X^1 および X^2 は、同一もしくは異なり、任意に不飽和であってもよい線状、分枝または環状 C_1-C_{12} アルキレン基を表し、 Y は、任意に C_6-C_{12} アリール、 C_1-C_8 アルコキシまたはヒドロキシ基で置換されていてもよく任意に酸素、硫黄もしくは窒素

原子または芳香族 C_6-C_{12} 基が割り込んでいてもよくそして任意に不飽和であってもよい線状、分枝または環状 C_1-C_{18} アルキレン基、或は C_6-C_{12} アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、 m は、1から20の整数を表し、 n は、1から6の整数を表し、そして x は、1から8の数を表す]で表されるシランを、酸化物系またはケイ質充填材を基準にして式(I)で表されるシランを0.1から25重量%の量で用いて、任意に真空下、50から220℃の温度で反応させることで得られる表面改質充填材。

【0052】2. ゴムコンパンドまたは加硫ゴムを製造するための第1項記載の表面改質充填材の使用。